

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316280

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

---

(51)Int.Cl. C08G 64/40  
C08G 64/30  
C08J 11/00  
C08J 11/26

---

(21)Application number : 06-108256 (71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 23.05.1994 (72)Inventor : SUZUKI MASAO

---

## (54) METHOD OF RECYCLING WASTE AROMATIC POLYCARBONATE RESIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To economically recover an aromatic dihydroxy compound and a diaryl carbonate compound which are usable as high-quality raw materials by reacting a waste aromatic polycarbonate resin with an aromatic monohydroxy compound through transesterification and treating the reaction products in a specific manner.

CONSTITUTION: An aromatic polycarbonate resin is reacted with an aromatic monohydroxy compound (X) (e.g. phenol) through transesterification. A diaryl carbonate compound (e.g. diphenyl carbonate) containing the compound X is separated from the transesterification products by distillation. The compound X is added to the remaining aromatic dihydroxy compound (Y) (e.g. bisphenol A), and this mixture is heated to form an adduct of both and then cooled to crystallize the adduct. The resulting crystals are taken out and thermally melted, and the compound Y is distilled off to obtain the compound Y. According to need, the compound Y and the diaryl carbonate compound are used as the raw material.

(19)日本国特許庁 (JP)

(2) 公開特許公報 (A)

(1)特許出願公開番号

特開平7-316280

(3)公開日 平成7年(1995)12月5日

|                         |      |        |     |        |
|-------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51)Int.CL <sup>6</sup> | 識別記号 | 序内登録番号 | P 1 | 技術表示箇所 |
| C 08 G 84/40            | NPY  |        |     |        |
| 64/30                   | NP U |        |     |        |
| C 08 J 11/00            | CPD  |        |     |        |
| 11/26                   |      |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

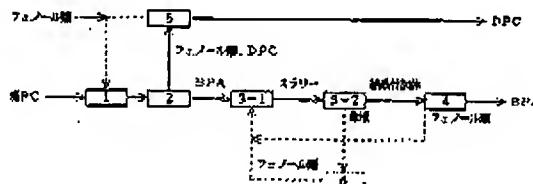
|          |                 |         |   |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平6-108256     | (71)出願人 | 000003001<br>帝人株式会社<br>大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  |
| (22)出願日  | 平成6年(1994)5月23日 | (72)発明者 | 鈴木 将夫<br>山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式<br>会社岩国研究センター内 |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 前田 純博                                   |

(54)【発明の名称】 麝芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法

(57)【要約】

【目的】 麝芳香族ポリカーボネート樹脂を効率的にリサイクルする方法を提供する。

【構成】 麝芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエスチル交換反応により芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を回収するに際し、解重合工程、蒸留工程、芳香族ジヒドロキシ化合物の付加体生成工程および晶析分離工程よりなる麝芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 廉芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応により芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を回収するに際し、(A)芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させる第一工程、(B)第一工程で得られた反応生成物から、芳香族モノヒドロキシ化合物を含むジアリールカーボネート化合物を蒸留分離する第二工程、(C)第二工程で残留した芳香族ジヒドロキシ化合物へ芳香族モノヒドロキシ化合物を加えて加熱し、両者の付加体を形成せしめた後、冷却により該付加体を晶析せしめて分離する第三工程および(D)第三工程で得られた結晶を加熱溶融後、芳香族モノヒドロキシ化合物を留去して芳香族ジヒドロキシ化合物を得る第四工程よりなることを特徴とする廉芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は廉芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法に関する。更に詳しくは、不用の芳香族ポリカーボネート樹脂を分解して芳香族ポリカーボネート樹脂の原料に転換して再利用する廉芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリカーボネート樹脂は、その優れた透明性、光学特性および強靭な物性を有するのでレンズ、コンパクトディスク、建築材料、自動車部品、OA機器のシャーシー、カメラボディ等種々の用途に利用されている極めて付加価値の高い材料であり、ますます需要が増加しつつある。これらの製品はその利用が終了すると、多くは廃棄物として焼却または地中に埋める等の方法で処分されている。

【0003】 これは重大な資源の無駄であるばかりでなく、昨今増大する廃プラスチックの廃棄が地球環境問題として社会問題化しており、規制の対象となりつつある。このため廉芳香族ポリカーボネート樹脂は、一部再形成して利用されている。しかしながら、分子量の低下、物性の低下、着色等の問題があり、大量に再利用することは困難である。また、再利用するとしても、その使用後は廃棄されるため本質的リサイクルになっていないのが現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、廉芳香族ポリカーボネート樹脂を分解して得られる芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボネート化合物等を再び芳香族ポリカーボネート樹脂製造の原料として利用する本質的リサイクル方法を提供することを目的とする。

【0005】 芳香族ポリカーボネート樹脂の原料として使用する芳香族ジヒドロキシ化合物やジアリールカーボ

ネート化合物には高純度が要求される。ところが一旦使用に供せられ、廃棄物となった芳香族ポリカーボネート樹脂には、ごみ、油脂等の汚れが付着しているだけでなく、その表面に種々の加工が施されていたり、他の樹脂との混合物であったり、着色剤や強化材が配合されていたりする場合が多い。従って廉芳香族ポリカーボネート樹脂を、そのまま芳香族モノヒドロキシ化合物とエステル交換反応させて得られる反応液中には、有効成分の他に種々の不純物が混入し、有効成分の分離精製が困難なことが多く、場合によっては分解反応が進行し難かったり、またせっかく得られた分解反応生成物の副反応や分解反応等が併発して有効成分の品質の劣化や収率低下を招く等の問題があった。

【0006】 就中、反応液中の芳香族ジヒドロキシ化合物の熱安定性は充分でなく、蒸留法で精製する場合、熱および/または反応液中に残存する不純物、例えば微量の酸、アルカリの存在により高沸点成分へ変質しやすく、高収率でかつ、高品質で芳香族ジヒドロキシ化合物を得ることは困難であった。

【0007】 本発明者は、廉芳香族ポリカーボネート樹脂を芳香族モノヒドロキシ化合物と共に加熱して芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物となす方法で得られた反応生成物から有効成分を、前記のような問題を生じるととなく工業的規模で経済的に回収できる回収法について銳意研究し、本発明に到達した。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、廉芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応により芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を回収するに際し、

(A) 芳香族ポリカーボネート樹脂と芳香族モノヒドロキシ化合物とをエステル交換反応させる第一工程、

(B) 第一工程で得られた反応生成物から、芳香族モノヒドロキシ化合物を含むジアリールカーボネート化合物を蒸留分離する第二工程、(C) 第二工程で残留した芳香族ジヒドロキシ化合物へ芳香族モノヒドロキシ化合物を加えて加熱し両者の付加体を形成せしめた後、冷却により該付加体を晶析せしめて分離する第三工程および

40 (D) 第三工程で得られた結晶を加熱溶融後、芳香族モノヒドロキシ化合物を留去して芳香族ジヒドロキシ化合物を得る第四工程よりなる廉芳香族ポリカーボネート樹脂のリサイクル方法である。

【0009】 本発明で対象とする廉芳香族ポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆物質とを溶液法で合成した芳香族ポリカーボネート樹脂であり、その合成中や成形中に発生した肩ボリマーや不良品、その利用が終了したり不用になった芳香族ポリカーボネート樹脂製品等である。

50 【0010】 芳香族ポリカーボネート樹脂の原料である

3

二価フェノールとしては、通常2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと略称する)が使用されているが、本発明にあっては、かかるビスフェノールAの芳香族ポリカーボネート樹脂に限らず、他の二価フェノールの芳香族ポリカーボネート樹脂も対象とする。

【0011】かかる廃芳香族ポリカーボネート樹脂は必要に応じて前処理を施し、または施すことなく本発明の方法に適用できるが、前処理するのが好ましい場合が多い。前処理としては任意の方法が採用される。例えば廃芳香族ポリカーボネート樹脂にごみ、油脂、その他の汚染物質が付着している場合には充分洗浄するのが好ましく、コンパクトディスクや光磁気ディスク等のディスク類の場合は、その裏面や裏面に加工されている加工層や印刷層等を剥離除去してから適用するのが好ましく、廃芳香族ポリカーボネート樹脂がアロイの場合は、予め芳香族ポリカーボネート樹脂成分を分解してから適用するのが好ましい。又は分解反応に不純物が混入することを極力避けるのが好ましい。また、取扱上および反応の点から予め粉碎しておくのが好ましい。

【0012】芳香族モノヒドロキシ化合物としては各種のフェノール類を用いることができる(以下芳香族モノヒドロキシ化合物をフェノール類と略称する)が、フェノールが特に好ましい。また、分解反応に水が存在すると、得られるシアリールカーボネート化合物のカーボネート基が加水分解するのでフェノール類の含水率を5重畳%以下、好ましくは1重畳%以下、特に0.5重畳%以下にするのが好ましい。使用量は廃芳香族ポリカーボネート樹脂に対して通常0.8~10.00倍重量、好ましくは1~10.0倍重量であり、フェノール類は溶媒としての作用も果たすので5~20倍重量が特に好ましい。

【0013】廃芳香族ポリカーボネート樹脂は必ず第一工程の反応槽に供給される。供給される廃芳香族ポリカーボネート樹脂は溶融状態であっても、固体であってもよく、またフェノール類と一緒に供給してもよい。

【0014】第一工程の反応槽におけるフェノール類と芳香族ポリカーボネート樹脂とのエスチル交換による分解反応は、フェノール類としてフェノールを使用するときはフェノールの融点~30.0°C、好ましくは15.0~28.0°Cで行うことが好ましい。この分解反応は従来公知の触媒を用いて行うこともできる。通常、触媒を用いることなく大気圧下フェノールの沸点近傍で還流せしめるか、または、触媒の存在または非存在下、高温高圧下短時間で行う。後者の方が設備費が安く低コストで行いうる場合がある。

【0015】なお、分解反応に要する時間は、反応温度および触媒の存在、非存在により異なるが、5秒~120分、好ましくは10秒~80分で行われる場合が多い。通常高温高圧下での反応は、短時間で終了する場合

4

が多い。いずれも副反応の発生を防ぐように分解反応の条件が選ばれる。この分解反応は回分式、連続式いずれでも実施することができる。

【0016】第二工程において有効成分の一つであるシアリールカーボネート化合物ともう一つの有効成分である芳香族ジヒドロキシ化合物とを分解する。第二工程は、分解反応物をそのまま、またはフェノール類の一部を蒸発回収した後、シアリールカーボネート化合物の蒸留回収を行う。

【0017】蒸留装置は、蒸留塔、その下部には蒸発機、上部には凝縮装置および還流装置を備えた装置を用いることができる。蒸留装置は任意の装置を使用することができるが、コスト低減および品質劣化防止のため滞留量が少なく滞留時間の短いものが使用される。例えば蒸留塔が充填塔方式の場合は充填物が極力圧力損失が少なく接触効率の高いもの、蒸発機は薄膜型のものが好ましい。

【0018】蒸留温度は120~250°C、好ましくは150~220°Cであり、圧力は2~500 Torr、

20 好ましくは5~100 Torrである。分留去されたシアリールカーボネート化合物は、分解反応で残留したフェノールを含んでおり、また、廃ポリカーボネート中に、シアリールカーボネート化合物より沸点の低い重合停止剤を含む場合もある。必要に応じて、従来公知の方法により、例えば蒸留によりこれらのフェノールおよび重合停止剤とシアリールカーボネート化合物を分離し、溶融状態のまま、または冷却して固体として回収される。更に必要に応じて任意の方法により精製してもよい。シアリールカーボネート化合物を留去して得られた30 芳香族ジヒドロキシ化合物を主成分とする液は蒸留塔下部より取出され、次の第三工程に送られる。

【0019】第三工程において、もう一つの有効成分である芳香族ジヒドロキシ化合物を精製する。第二工程で分離された芳香族ジヒドロキシ化合物は、廃ポリカーボネート樹脂に含まれていた高沸点不純物や分解反応、第二工程で発生した高沸点不純物を含んでいる場合が多い。従って高品質の芳香族ジヒドロキシ化合物を得るには、フェノール類を加えて加熱し、芳香族ジヒドロキシ化合物とフェノール類との付加体を形成せしめた後、冷却して該付加体を晶析せしめ分離する方法が採用される。

【0020】第二工程における蒸留塔の塔底より得られた芳香族ジヒドロキシ化合物を主成分とする残留物1重畳部に対して、フェノール類としてフェノールを0.5~1.0重畳部、好ましくは1.0~5重畳部を加えて、80~200°C、好ましくは100~160°Cに加熱する。芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対してフェノール1モルの付加体が生成する。フェノールの添加量が前記より少ないと付加体の生成が不充分であり、充分な品質の芳香族ジヒドロキシ化合物が得られない。一方、50

フェノールが前記より多すぎると、付加体として回収される芳香族ジヒドロキシ化合物の収率が低下する。

【0021】上記の如く加熱して得られた溶液を次いで40～70°C、好ましくは40～60°Cに冷却して、付加体を結晶として晶析せしめる。結晶の付加体は従来公知の固液分離方法、例えば通過、遠心分離等によって回収する。分離された結晶状の付加体は、フェノールで洗浄し、次の第四工程へ送られる。

【0022】なお、ここで分離された母液は、従来公知の方法、例えば蒸発等によりフェノールを回収し、必要に応じて精製を行い循環使用される。第三工程の晶析は必要に応じて繰返し行うこともできる。回分、連続いずれでも実施することができる。

【0023】第四工程は、第三工程で得られた結晶の付加体を加熱溶解し、真空中で芳香族ジヒドロキシ化合物とフェノールとを分離し、芳香族モノヒドロキシ化合物を留去する。分離する温度は、芳香族ジヒドロキシ化合物の熱安定性を考慮して、160～250°C、好ましくは180～220°Cで行う。その際の圧力は0.5～4 Torr、好ましくは1～10 Torrである。

【0024】実施する装置は、芳香族ジヒドロキシ化合物の滞留時間が少なく、滞留時間が短い、例えば薄膜式の蒸発機が好適に用いられる。

【0025】上記の如く回収された芳香族ジヒドロキシ化合物は溶融状態のまま、または一旦冷却して固体として取出される。第四工程は回分、連続いずれでも実施することができる。

【0026】図1に本発明の工程の一例を示す。図中、PCはポリカーボネート、DPCはジフェニルカーボネート、BPAはビスフェノールAを表す。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば工業的規模で高品質の芳香族ジヒドロキシ化合物およびジアリールカーボネート化合物を経済的に回収することができる。回収された化合物は、必要に応じて溶融重合反応工程にリサイクルされ、その奏する効果は格別なものである。

【0028】

【実施例】次に実施例を示すが、本発明はこれになんら制限されるものではない。実施例中の部および%は重量を基準としたものである。

【0029】【実施例1】廃コンパクトディスクの粉碎物200部および3%苛性ソーダ水溶液300部をフランコに仕込み、70°Cで20分間攪拌した。次いで冷却し希塩酸により中和して取出した混合物を流水で洗い、剥離した加工層（アルミ、保護層、印刷層など）を除去

し、乾燥してポリカーボネート樹脂193.0部を回収した。

【0030】（A）得られたポリカーボネート樹脂96.6部に、フェノール（含水率0.01%）70.1.2部を加えて、常圧で、1時間還流せしめた。得られた反応混合物を高速液体クロマト装置により分析したところ、ビスフェノールA：10.65%、ジフェニルカーボネート：5.98%含まれていた。

【0031】（B）この反応混合物を内径20mm、高さ1mの充填塔式蒸留塔（スルザーバッキンEX使用）により、蒸留塔塔頂温度を150°C、300 Torrに保持してフェノールを留去させ、次いで塔頂温度を200°Cに上げて50 Torrに保持してジフェニルカーボネートを留出せしめた。ジフェニルカーボネート79.7部を回収した。純度は99.5%であった。

【0032】（C）次いで、前記（B）の塔底より得られた溶液に、フェノール20.0部加えて、攪拌しながら150°C、常圧下に20分間加熱した後、1°C/分の割合でゆっくり45°Cまで冷却した。結晶を濾別し、更にフェノール10.0部で2回洗浄した。

【0033】（D）次いで、結晶を加熱溶解して、小型のガラス製薄膜蒸発機へ連続的にフィードしながら、フェノールを留去せしめ、塔底よりビスフェノールAを取出した。69.9部のビスフェノールAが得られ、純度は99.8%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の工程の一例を示す。

【符号の説明】

- 1：本発明の第一工程（廃ポリカーボネート樹脂（廃PC）を、フェノール類と共に加熱してエステル交換反応を行う。）
- 2：本発明の第二工程（エステル交換反応生成物よりフェノール類を含むジフェニルカーボネートを蒸留分離する。）
- 3-1：本発明の第三工程（フェノール類を加えて加熱しBPAとフェノール類との付加体を形成せしめた後、冷却して付加体を晶析する。）
- 3-2：本発明の第三工程（付加体を分離する。）
- 4：本発明の第四工程（付加体のフェノール類を除去してビスフェノールAを回収する。）
- 5：フェノール類とジフェニルカーボネートを分離する工程（フェノール類は不足分を追加し循環使用される。）
- 6：付加体分離後の母液からフェノール類を回収（例えば蒸発）する工程。

[図1]

